

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-058955

(43)Date of publication of application : 02.03.1999

(51)Int.Cl.

B41M 5/26
C07D487/22
C09B 47/08
G11B 7/24

(21)Application number : 09-223869

(71)Applicant : MITSUI CHEM INC
YAMAMOTO CHEM INC

(22)Date of filing : 20.08.1997

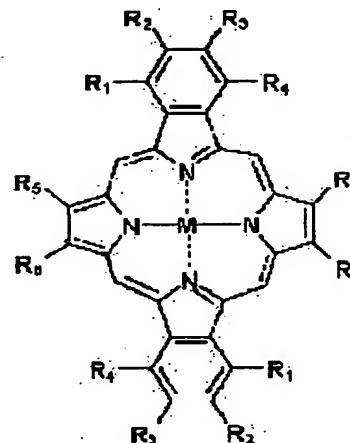
(72)Inventor : TSUKAHARA TAKASHI
MISAWA TSUTAYOSHI
SUGIMOTO KENICHI
NISHIMOTO TAIZO
TSUDA TAKESHI
UMEHARA HIDEKI
TAKUMA HIROSUKE

(54) OPTICAL RECORDING MEDIUM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a postscript type optical recording medium, by which favorable recording and reproduction can be possible with a laser having the wavelength of 400-500 nm.

SOLUTION: In an optical recording medium having at least a recording layer and a reflecting layer on a board, the recording layer includes a porphyrin represented by the formula, in which R1-R6 represent respectively and independently a hydrogen atom, a halogen atom, a 1-20C substituted or unsubstituted alkyl group, an alkoxy group, an alkylthio group, an aryloxy group, an arylthio group, an alkynyl group, an aralkyl group, an acyl group or an aryl group. M represents two hydrogen atoms, a divalent metal or trivalent or tetravalent metal derivative.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-58955

(43) 公開日 平成11年(1999) 3月2日

(51) Int.Cl.⁸

識別記号

F I

B 4 1 M 5/26

B 4 1 M 5/26

Y

C 0 7 D 487/22

C 0 7 D 487/22

C 0 9 B 47/08

C 0 9 B 47/08

G 1 1 B 7/24

5 1 6

G 1 1 B 7/24

5 1 6

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号

特願平9-223869

(22) 出願日

平成9年(1997) 8月20日

(71) 出願人 000005887

三井化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(71) 出願人 000179904

山本化成株式会社

大阪府八尾市弓削町南1丁目43番地

(72) 発明者 塚原 宇

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井

東圧化学株式会社内

(72) 発明者 三沢 伝美

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井

東圧化学株式会社内

(74) 代理人 弁理士 若林 忠 (外4名)

最終頁に続く

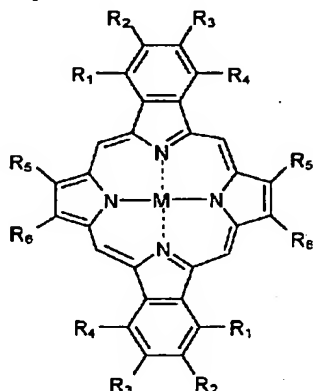
(54) 【発明の名称】 光記録媒体

(57) 【要約】

【課題】 波長400nm～500nmのレーザーで良好な記録及び再生が可能な追記型光記録媒体を提供する。

【解決手段】 基板上に少なくとも記録層及び反射層を有する光記録媒体において、記録層中に一般式(1)で示されるポルフィリン化合物を含有する光記録媒体。

【化1】



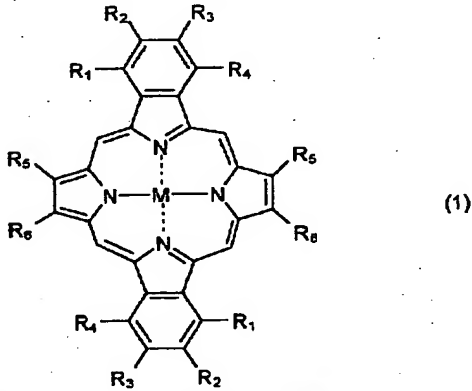
(1)

【式中、R₁～R₆は各々独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の置換又は未置換のアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アルケニル基、アラルキル基、アシル基、又はアリール基を表し、Mは2個の水素原子、2価の金属又は3価又は4価の金属誘導体を表す。】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に少なくとも記録層及び反射層を有する光記録媒体において、記録層中に一般式(1)で示されるポルフィリン化合物を含有する光記録媒体。

【化1】



〔式中、 $R_1 \sim R_6$ は各々独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~20の置換又は未置換のアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アルケニル基、アラルキル基、アシル基、又はアリール基を表し、Mは2個の水素原子、2価の金属又は3価又は4価の金属誘導体を表す。〕

【請求項2】 波長400nm~500nmの範囲から選択されるレーザー光に対して記録及び再生が可能である請求項1に記載の光記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、光記録媒体、特に有機色素を含有する追記型光記録媒体の改良に関する。

【0002】

【従来の技術】基板上に反射層を有する光記録媒体としてコンパクトディスク(以下、CDと略す)規格に対応した追記可能なCD-R(CD-Recordable)が広く普及している。この光記録媒体は(図1)に示すように、基板1上に、記録層2、反射層3、保護層4を、この順に形成させたものである。この光記録媒体の記録層に半導体レーザー等のレーザー光を高パワーで照射すると、記録層が物理的あるいは化学的变化を起こし、ビットの形で情報を記録する。形成されたビットに低パワーのレーザー光を照射し、反射光の変化を検出することにより、ビットの情報を再生することができる。このような光記録媒体の記録や再生には、一般に波長770nm~830nmの近赤外半導体レーザーが用いられており、レッドブックやオレンジブック等のCD規格に準拠しているため、CDプレーヤーやCD-ROMプレーヤーと互換性を有するという特徴を有する。

【0003】しかし、上記の従来の媒体の記録容量は650MB程度であり、動画の記録を考慮すると容量は十分ではない。情報量の飛躍的増加に伴い、情報記録媒体

に対する高密度化及び大容量化への要求は高まっている。

【0004】記録及び再生用レーザーの短波長化によりビームスポットを小さくすることができ、高密度な光記録が可能になる。実際に半導体レーザーの短波長化、データ圧縮技術などにより、動画を長時間記録できる大容量の光記録媒体が開発されている〔例えば、日経エレクトロニクス、No. 594、p. 169、1993年11月8日号〕。

10 【0005】最近では、光ディスクシステムに利用される短波長半導体レーザーの開発が進み、波長680nm、650nm及び635nmの赤色半導体レーザーが実用化されている〔例えば、日経エレクトロニクス、No. 592、p. 65、1993年10月11日号〕。これらの半導体レーザーを用い、2時間以上の動画をデジタル記録したDVDが実用化されている。DVDは再生専用媒体であるため、この容量に対応する追記型光記録媒体の開発も進んでいる。

20 【0006】更に、超高密度の記録が可能となる波長400nm~500nmの青色半導体レーザーの開発も進んでいる。

【0007】追記型光記録媒体の色素層にレーザー光を照射し、色素層に物理変化や化学変化を生じさせることでビットを形成させるとき、色素の光学定数、分解挙動が良好なビットを形成させるための重要な要素となる。分解しづらいものは感度が低下し、分解が激しいか又は変化しやすいものはビット間及び半径方向への影響が大きくなり、信頼性のあるビット形成が困難になる。従来のCD-R媒体は、超高密度記録で用いられる青色半導体レーザー波長では、色素層の屈折率も低く、消衰係数も適度な値ではないため、反射率が低く変調度がとれない。更には、絞られたレーザー光で小さいビットを開けるべきところが、周りへの影響が大きく分布の大きいビットになったり、半径方向へのクロストークが悪化する。逆に、ビットが極端に小さくなり変調度がとれない場合もある。従って、記録層に用いる色素には青色半導体レーザーに対する光学的性質、分解挙動の適切な化合物を選択する必要がある。

【0008】

40 【発明が解決しようとする課題】本発明者らは、従来の光記録媒体の記録層に用いられている有機色素は、波長400nm~500nmの短波長レーザーでの記録及び再生が困難であることを確認した。そこで本発明の目的は、波長400nm~500nmの範囲で良好な記録及び再生が可能な超高密度記録に適した光記録媒体を提供することにある。

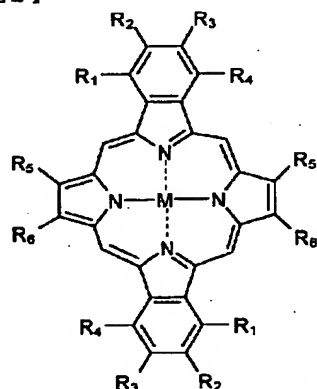
【0009】

50 【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、

① 基板上に少なくとも記録層及び反射層を有する光記録媒体において、記録層中に、下記一般式(1)で示されるボルフィリン化合物を含有する光記録媒体、

【0010】

【化2】



(1)

〔式中、 $R_1 \sim R_6$ は各々独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~20の置換又は未置換のアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アルケニル基、アラールキル基、アシル基、又はアリール基を表し、Mは2個の水素原子、2価の金属又は3価又は4価の金属誘導体を表す。〕

【0011】② 波長400nm~500nmのレーザー光で記録及び再生が可能である①に記載の光記録媒体である。

【0012】

〔発明の実施の形態〕本発明の具体的構成について以下に説明する。

【0013】この光記録媒体は図1に示すような基板、記録層、反射層及び保護層が順次積層している4層構造を有している。これを単板で用いても良く、DVDのように接着層で貼り合わせて用いても良い。

【0014】基板の材質としては、基本的には記録光及び再生光の波長で透明であればよい。例えば、ポリカーボネート樹脂、塩化ビニル樹脂、ポリメタクリル酸メチル等のアクリル樹脂、ポリスチレン樹脂、エポキシ樹脂等の高分子材料やガラス等の無機材料が利用される。これらの基板材料は射出成形法等により円盤状に基板に成形される。必要に応じて、基板表面に案内溝やビットを形成することもある。このような案内溝やビットは、基板の成形時に付与することが望ましいが、基板の上に紫外線硬化樹脂層を用いて付与することもできる。

【0015】本発明においては、基板上に記録層を設けるが、本発明の記録層は、一般式(1)で示されるボルフィリン化合物を含有する。

【0016】本発明の記録層に含有される一般式(1)で示されるボルフィリン化合物の $R_1 \sim R_6$ 、及びMの具体例を次に述べる。

【0017】置換又は未置換のアルキル基としては、直

鎖又は分岐又は環状のアルキル基、アルコシアルキル基、アルコシアルコシアルキル基、アルコシアルコシアルコシアルキル基、アルコシカルボニルアルキル基、アルコシカルボニルオキシアルキル基、アルコシアルコシカルボニルオキシアルキル基、ヒドロキシアルキル基、ヒドロキシアルコシアルキル基、ヒドロキシアルコシアルコシアルキル基、シアノアルキル基、アシルオキシアルキル基、アシルオキシアルコシアルキル基、アシルオキシアルコシアルコシアルキル基、ハロゲン化アルキル、スルホンアルキル基、アルキルカルボニルアミノアルキル基、アルキルスルホンアミノアルキル基、スルホンアミドアルキル基、アルキルアミノアルキル基、アミノアルキル基、及びアルキルスルホンアルキル基の中から選択される。

【0018】直鎖又は分岐又は環状のアルキル基としては、炭素数1~15の炭化水素基で、ポリカーボネート、アクリル、エポキシ、ポリオレフィン基板などへの塗布による加工性を考慮すれば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*iso*-プロピル基、*n*-ブチル基、*iso*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*iso*-ペンチル基、2-メチルブチル基、1-メチルブチル基、*neo*-ペンチル基、1,2-ジメチルプロピル基、1,1-ジメチルプロピル基、*cyclo*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、4-メチルペンチル基、3-メチルペンチル基、2-メチルペンチル基、1-メチルペンチル基、3,3-ジメチルブチル基、2,3-ジメチルブチル基、1,3-ジメチルブチル基、2,2-ジメチルブチル基、1,2-ジメチルブチル基、1,1-ジメチルブチル基、3-エチルブチル基、2-エチルブチル基、1-エチルブチル基、1,2,2-トリメチルブチル基、1,1,2-トリメチルブチル基、1-エチル-2-メチルプロピル基、*cyclo*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、2-メチルヘキシル基、3-メチルヘキシル基、4-メチルヘキシル基、5-メチルヘキシル基、2,4-ジメチルペンチル基、*n*-オクチル基、2-エチルヘキシル基、2,5-ジメチルヘキシル基、2,5,5-トリメチルペンチル基、2,4-ジメチルヘキシル基、2,2,4-トリメチルペンチル基、3,5,5-トリメチルヘキシル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基、4-エチルオクチル基、4-エチル-4,5-メチルヘキシル基、*n*-ウンデシル基、*n*-ドデシル基、1,3,5,7-テトラエチルオクチル基、4-ブチルオクチル基、6,6-ジエチルオクチル基、*n*-トリデシル基、6-メチル-4-ブチルオクチル基、*n*-テトラデシル基、*n*-ペンタデシル基、3,5-ジメチルヘプチル基、2,6-ジメチルヘプチル基、2,4-ジメチルヘプチル基、2,2,5,5-テトラメチルヘキシル基、1-*cyclo*-ペンチル-2,2-ジメチルプロピル基、1-*cyclo*-ヘキシル-2,2-ジメチルプロピル基などが挙げられ

る。

【0019】アルコキシアルキル基の例としては、メトキシメチル基、エトキシメチル基、プロポキシメチル基、ブトキシメチル基、メトキシエチル基、エトキシエチル基、プロポキシエチル基、ブトキシエチル基、*n*-ヘキシルオキシエチル基、4-メチルペンチオキシエチル基、1,3-ジメチルブトキシエチル基、2-エチルヘキシルオキシエチル基、*n*-オクチルオキシエチル基、3,5,5-トリメチルヘキシルオキシエチル基、2-メチル-1-*iso*-プロピルプロポキシエチル基、3-メチル-1-*iso*-プロピルブチルオキシエチル基、2-エトキシ-1-メチルエチル基、3-メトキシブチル基、3,3,3-トリフルオロプロポキシエチル基、3,3,3-トリクロロプロポキシエチル基などの炭素数2~15のものが挙げられる。

【0020】アルコキシアルコキシアルキル基の例としては、メトキシエトキシエチル基、エトキシエトキシエチル基、プロポキシエトキシエチル基、ブトキシエトキシエチル基、ヘキシルオキシエトキシエチル基、1,2-ジメチルプロポキシエトキシエチル基、3-メチル-1-*iso*-ブチルブトキシエトキシエチル基、2-メトキシ-1-メチルエトキシエチル基、2-ブトキシ-1-メチルエトキシエチル基、2-(2'-エトキシ-1'-メチルエトキシ)-1-メチルエチル基、3,3,3-トリフルオロプロポキシエトキシエチル基、3,3,3-トリクロロプロポキシエトキシエチル基などが挙げられる。

【0021】アルコキシアルコキシアルコキシアルキル基の例としては、メトキシエトキシエトキシエチル基、エトキシエトキシエトキシエチル基、ブトキシエトキシエトキシエチル基、2,2,2-トリフルオロエトキシエトキシエチル基、2,2,2-トリクロロエトキシエトキシエチル基などが挙げられる。

【0022】アルコキシカルボニルアルキル基の例としては、メトキシカルボニルメチル基、エトキシカルボニルメチル基、ブトキシカルボニルメチル基、メトキシカルボニルエチル基、エトキシカルボニルエチル基、ブトキシカルボニルエチル基、2,2,3,3-テトラフルオロプロポキシカルボニルメチル基、2,2,3,3-テトラクロロプロポキシカルボニルメチル基などが挙げられる。

【0023】アルコキシカルボニルオキシアルキル基の例としては、メトキシカルボニルオキシエチル基、エトキシカルボニルオキシエチル基、ブトキシカルボニルオキシエチル基、2,2,2-トリフルオロエトキシカルボニルオキシエチル基、2,2,2-トリクロロエトキシカルボニルオキシエチル基などが挙げられる。

【0024】アルコキシアルコキシカルボニルオキシアルキル基の例としては、メトキシエトキシカルボニルオキシエチル基、エトキシエトキシカルボニルオキシエチ

ル基、ブトキシエトキシカルボニルオキシエチル基、2,2,2-トリフルオロエトキシエトキシカルボニルオキシエチル基、2,2,2-トリクロロエトキシエトキシカルボニルオキシエチル基などが挙げられる。

【0025】ヒドロキシアルキル基の例としては、2-ヒドロキシエチル基、4-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシ-3-メトキシプロピル基、2-ヒドロキシ-3-クロロプロピル基、2-ヒドロキシ-3-エトキシプロピル基、3-ブトキシ-2-ヒドロキシプロピル基、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル基、2-ヒドロキシプロピル基、2-ヒドロキシブチル基などが挙げられる。

【0026】ヒドロキシアルコキシアルキル基の例としては、ヒドロキシエトキシエチル基、2-(2'-ヒドロキ-1'-メチルエトキシ)-1-メチルエチル基、2-(3'-フルオロ-2'-ヒドロキシプロポキシ)エチル基、2-(3'-クロロ-2'-ヒドロキシプロポキシ)エチル基などが挙げられる。ヒドロキシアルコキシアルコキシアルキル基の例としては、ヒドロキシエトキシエトキシエチル基、[2'-(2'-ヒドロキ-1'-メチルエトキシ)-1'-メチルエトキシ]エトキシエチル基、[2'-(2'-フルオロ-1'-ヒドロキシエトキシ)-1'-メチルエトキシ]エトキシエチル基、[2'-(2'-クロロ-1'-ヒドロキシエトキシ)-1'-メチルエトキシ]エトキシエチル基などが挙げられる。

【0027】シアノアルキル基の例としては、2-シアノエチル基、4-シアノエチル基、2-シアノ-3-メトキシプロピル基、2-シアノ-3-クロロプロピル基、2-シアノ-3-エトキシプロピル基、3-ブトキシ-2-シアノプロピル基、2-シアノ-3-フェノキシプロピル基、2-シアノプロピル基、2-シアノブチル基などが挙げられる。

【0028】アシルオキシアルキル基の例としては、アセトキシエチル基、プロピオニルオキシエチル基、ブチリルオキシエチル基、バレリルオキシエチル基、1-エチルベンチルカルボニルオキシエチル基、2,4,4-トリメチルベンチルカルボニルオキシエチル基、3-フルオロブチリルオキシエチル基、3-クロロブチリルオキシエチル基などが挙げられる。

【0029】アシルオキシアルコキシアルキル基の例としては、アセトキシエトキシエチル基、プロピオニルオキシエトキシエチル基、バレリルオキシエトキシエチル基、1-エチルベンチルカルボニルオキシエトキシエチル基、2,4,4-トリメチルベンチルカルボニルオキシエトキシエチル基、2-フルオロプロピオニルオキシエトキシエチル基、2-クロロプロピオニルオキシエトキシエチル基などが挙げられる。

【0030】アシルオキシアルコキシアルコキシアルキル基の例としては、アセトキシエトキシエトキシエチル

基、プロピオニルオキシエトキシエチル基、バレリルオキシエトキシエチル基、1-エチルベンチルカルボニルオキシエトキシエチル基、2, 4, 4-トリメチルベンチルカルボニルオキシエトキシエチル基、2-フルオロプロピオニルオキシエトキシエチル基、2-クロロプロピオニルオキシエトキシエチル基などが挙げられる。

【0031】ハロゲン化アルキル基の例としては、クロロメチル基、クロロエチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、トリフルオロメチル基、ブロモメチル基、ヨウ化メチル基などが挙げられる。

【0032】スルホンアルキル基の例としては、スルホンメチル基、スルホンエチル基、スルホンプロピル基などが挙げられる。

【0033】アルキルカルボニルアミノアルキル基の例としては、メチルカルボニルアミノエチル基、エチルカルボニルアミノエチル基、プロピルカルボニルアミノエチル基、シクロヘキシルカルボニルアミノエチル基、スクシンイミノエチル基などが挙げられる。

【0034】アルキルスルホンアミノアルキル基の例としては、メチルスルホンアミノエチル基、エチルスルホンアミノエチル基、プロピルスルホンアミノエチル基などが挙げられる。

【0035】スルホンアミドアルキル基の例としては、スルホンアミドメチル基、スルホンアミドエチル基、スルホンアミドプロピル基などが挙げられる。

【0036】アルキルアミノアルキル基の例としては、N-メチルアミノメチル基、N, N-ジメチルアミノメチル基、N, N-ジエチルアミノメチル基、N, N-ジプロピルアミノメチル基、N, N-ジブチルアミノメチル基などが挙げられる。

【0037】アミノアルキル基の例としては、アミノメチル基、アミノエチル基、アミノプロピル基などが挙げられる。

【0038】アルキルスルホンアルキル基の例としては、メチルスルホンメチル基、エチルスルホンメチル基、ブチルスルホンメチル基、メチルスルホンエチル基、エチルスルホンエチル基、ブチルスルホンエチル基、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルスルホンメチル基、2, 2, 3, 3-テトラクロロプロピルスルホンメチル基などが挙げられる。

【0039】置換又は未置換のアルコキシ基の例としては、上記に挙げたアルキル基と同様な置換基を有するアルコキシ基であり、好ましくは、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、iso-プロポキシ基、n-ブトキシ基、iso-ブトキシ基、sec-ブトキシ基、t-ブトキシ基、n-ペントキシ基、iso-ペントキシ基、neo-ペントキシ基、2-メチルブトキシ基などの低級アルコキシ基が挙げられる。

【0040】置換又は未置換のアリール基の例として

は、上記に挙げたアルキル基と同様な置換基を有するアリール基であり、好ましくは、フェニル基、ニトロフェニル基、シアノフェニル基、ヒドロキシフェニル基、メチルフェニル基、トリフルオロメチルフェニル基、ナフチル基、ニトロナフチル基、シアノナフチル基、ヒドロキシナフチル基、メチルナフチル基、トリフルオロメチルナフチル基などが挙げられる。

【0041】置換又は未置換のアシル基の例としては、上記に挙げたアルキル基と同様な置換基を有するアシル基であり、好ましくは、ホルミル基、メチルカルボニル基、エチルカルボニル基、n-プロピルカルボニル基、iso-プロピルカルボニル基、n-ブチルカルボニル基、iso-ブチルカルボニル基、sec-ブチルカルボニル基、t-ブチルカルボニル基、n-ペンチルカルボニル基、iso-ペンチルカルボニル基、neo-ペンチルカルボニル基、2-メチルブチルカルボニル基、ニトロベンジルカルボニル基などが挙げられる。

【0042】置換又は未置換のアラルキル基の例としては、上記に挙げたアルキル基と同様な置換基を有するアラルキル基であり、好ましくは、ベンジル基、ニトロベンジル基、シアノベンジル基、ヒドロキシベンジル基、メチルベンジル基、トリフルオロメチルベンジル基、ナフチルメチル基、ニトロナフチルメチル基、シアノナフチルメチル基、ヒドロキシナフチルメチル基、メチルナフチルメチル基、トリフルオロメチルナフチルメチル基などのアラルキル基などが挙げられる。

【0043】置換又は未置換のアルケニル基の例としては、上記に挙げたアルキル基と同様な置換基を有するアルケニル基であり、好ましくは、プロペニル基、1-ブテニル基、iso-ブテニル基、1-ペンテニル基、2-ペンテニル基、2-メチル-1-ブテニル基、3-メチル-1-ブテニル基、2-メチル-2-ブテニル基、2, 2-ジシアノビニル基、2-シアノ-2-メチルカルボキシビニル基、2-シアノ-2-メチルスルホンビニル基などの低級アルケニル基が挙げられる。

【0044】置換又は未置換のアルキルチオ基の例としては、上記に挙げたアルキル基と同様な置換基を有するアルキルチオ基であり、好ましくは、メチルチオ基、エチルチオ基、n-プロピルチオ基、iso-プロピルチオ基、n-ブチルチオ基、iso-ブチルチオ基、sec-ブチルチオ基、t-ブチルチオ基、n-ペンチルチオ基、iso-ペンチルチオ基、neo-ペンチルチオ基、2-メチルブチルチオ基、メチルカルボキシエチルチオ基などの低級アルキルチオ基が挙げられる。

【0045】置換又は未置換のアリールオキシ基の例としては、上記に挙げたアリール基と同様な置換基を有するアリールオキシ基であり、好ましくは、フェノキシ基、2-メチルフェノキシ基、4-メチルフェノキシ基、4-t-ブチルフェノキシ基、2-メトキシフェノキシ基、4-iso-プロピルフェノキシ基などが挙げ

られる。

【0046】置換又は未置換のアリールチオ基の例としては、上記に挙げたアリール基と同様な置換基を有するアリールチオ基であり、好ましくは、フェニルチオ基、4-メチルフェニルチオ基、2-メトキシフェニルチオ基、4-tert-ブチルフェニルチオ基などが挙げられる。

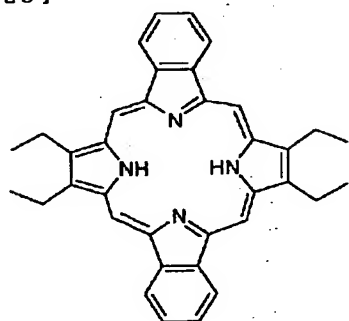
【0047】Mの具体例としては、2個の水素原子、Mg、Zn、Ru、Cu、Pd、Pt、Ni、Co、Rhなどの2価の金属、VO、TiO、FeCl、Si(Y)₂、Sn(Y)₂、Ge(Y)₂ (Yは、ハロゲン原子、アルコキシ基、ヒドロキシ基、アルキル基、アリール基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基又はトリアルキルシリルオキシ基)などの3~4価の金属誘導体が挙げられる。

【0048】本発明の一般式(1)で示されるポルフィリン化合物は、公知の方法、例えば、J. Chem. Soc., Chem. Commun., p. 1129-1130 (1994)などの記載に準じて行うことができる。

【0049】一般式(1)で示されるポルフィリン化合物の具体例としては、式(a)~式(j)に示す化合物が挙げられる。

【0050】

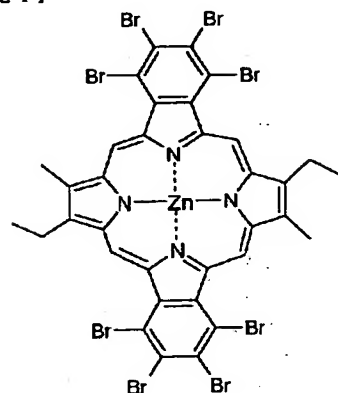
【化3】



(a)

【0051】

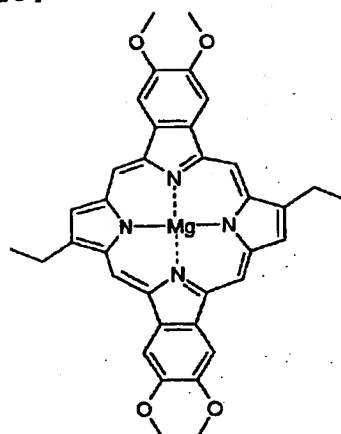
【化4】



(b)

【0052】

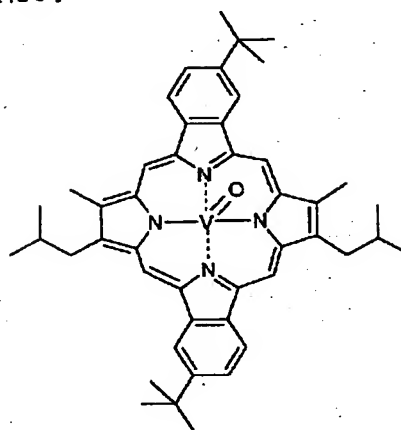
【化5】



(c)

【0053】

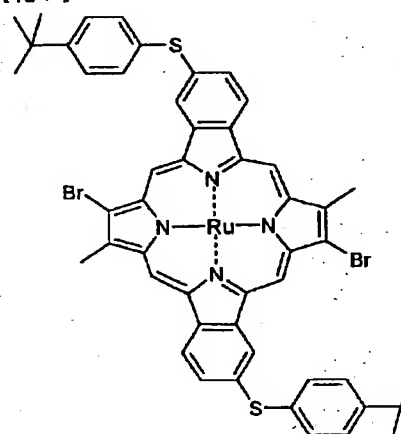
【化6】



(d)

【0054】

【化7】



(e)

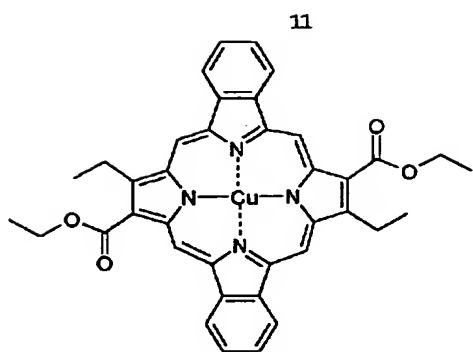
【0055】

【化8】

50

(7)

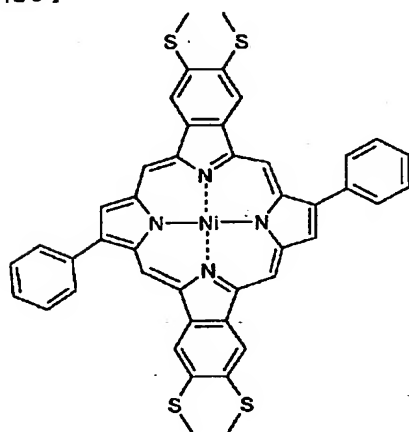
* [0057]
[化10]



(f)

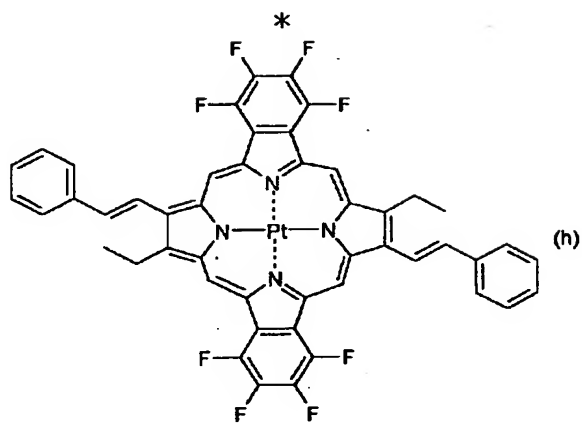
10

[0056]
[化9]



(g)

20

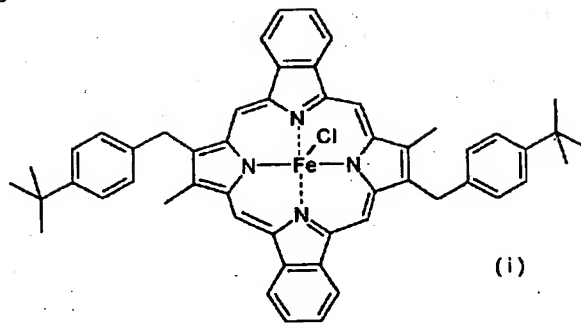


[0058]

40 [化11]

(8)

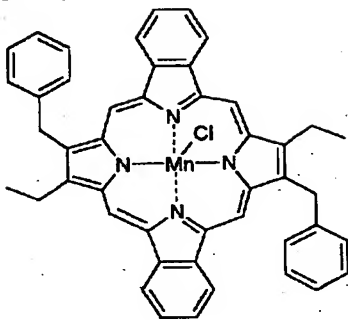
13



(1)

【0059】

【化12】



(1)

【0060】また、記録特性などの改善のために、波長350nm~550nmに吸収極大を持ち、400nm~500nmでの屈折率が大きい前記以外の色素と混合しても良い。具体的には、シアニン色素、スクアリウム系色素、ナフトキノ系色素、アントラキノ系色素、テトラピラボルフィラジン系色素、インドフェノール系色素、ビリリウム系色素、チオビリリウム系色素、アズレニウム系色素、トリフェニルメタン系色素、キサテン系色素、インダスレン系色素、インジゴ系色素、チオインジゴ系色素、メロシアニン系色素、チアジン系色素、アクリジン系色素、オキサジン系色素、ジピロメテン系色素などがあり、複数の色素の混合であっても良い。これらの色素の混合割合は、0.1~30%程度である。

【0061】記録層を製膜する際に、必要に応じて前記の色素に、クエンチャー、色素分解促進剤、紫外線吸収剤、接着剤などを混合するか、あるいは、そのような効果を有する化合物を前記色素の置換基として導入することも可能である。

【0062】クエンチャーの具体例としては、アセチルアセトナート系、ビスジチオ- α -ジケトン系やビスフェニルジチオール系などのビスジチオール系、チオカテコナル系、サリチルアルデヒドオキシム系、チオビスフェノレート系などの金属錯体が好ましい。また、アミンも好適である。

【0063】熱分解促進剤としては、例えば、金属系ア

ンチノッキング剤、メタロセン化合物、アセチルアセトナート系金属錯体などの金属化合物が挙げられる。

【0064】更に、必要に応じて、バインダー、レベリング剤、消泡剤などを併用することもできる。好ましいバインダーとしては、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ニトロセルロース、酢酸セルロース、ケトン樹脂、アクリル樹脂、ポリスチレン樹脂、ウレタン樹脂、ポリビニルブチラール、ポリカーボネート、ポリオレフィンなどが挙げられる。

【0065】記録層を基板の上に製膜する際に、基板の耐溶剤性や反射率、記録感度などを向上させるために、基板の上に無機物やポリマーからなる層を設けても良い。

【0066】ここで、記録層における一般式(1)で示されるボルフィリン化合物の含有量は、30%以上、好ましくは60%以上である。尚、実質的に100%であることも好ましい。

【0067】記録層を設ける方法は、例えば、スピンコート法、スプレー法、キャスト法、浸漬法などの塗布法、スパッタ法、化学蒸着法、真空蒸着法などが挙げられるが、スピンコート法が簡便で好ましい。

【0068】スピンコート法などの塗布法を用いる場合には、一般式(1)で示されるボルフィリン化合物を1~40重量%、好ましくは3~30重量%となるように溶媒に溶解あるいは分散させた塗布液を用いるが、この際、溶媒は基板にダメージを与えないものを選ぶことが好ましい。例えば、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、オクタフルオロペンタノール、アリルアルコール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、テトラフルオロプロパノールなどのアルコール系溶媒、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、ジメチルシクロヘキサンなどの脂肪族又は脂環式炭化水素系溶媒、トルエン、キシレン、ベンゼンなどの芳香族炭化水素系溶媒、四塩化炭素、クロロホルム、テトラクロロエタン、ジブロモエタンなどのハロゲン化炭化水素系溶媒、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジオキサンなどのエーテル系溶媒、アセトン、3-ヒドロキシ-3-メチル-2-ブタノンな

どのケトン系溶媒、酢酸エチル、乳酸メチルなどのエステル系溶媒、水などが挙げられる。これらは単独で用いても良く、あるいは、複数混合しても良い。

【0069】なお、必要に応じて、記録層の色素を高分子薄膜などに分散して用いたりすることもできる。

【0070】また、基板にダメージを与えない溶媒を選択できない場合は、スパッタ法、化学蒸着法や真空蒸着法などが有効である。

【0071】色素層の膜厚は、特に限定するものではないが、好ましくは50nm～300nmである。色素層の膜厚を50nmより薄くすると、熱拡散が大きいので記録できないか、記録信号に歪が発生する上、信号振幅が小さくなる。また、膜厚が300nmより厚い場合は反射率が低下し、再生信号特性が悪化する。

【0072】次に記録層の上に、好ましくは50nm～300nmの厚さの反射層を形成する。反射層の材料としては、再生光の波長で反射率の十分高いもの、例えば、Au、Al、Ag、Cu、Ti、Cr、Ni、Pt、Ta、Cr及びPdの金属を単独あるいは合金にして用いることが可能である。この中でもAu、Al、Agは反射率が高く反射層の材料として適している。これ以外でも下記のものを含んでいても良い。例えば、Mg、Se、Hf、V、Nb、Ru、W、Mn、Re、Fe、Co、Rh、Ir、Zn、Cd、Ga、In、Si、Ge、Te、Pb、Po、Sn、Biなどの金属及び半金属族を挙げることができる。また、Auを主成分とするものは反射率の高い反射層が容易に得られるため好適である。ここで主成分というのは含有率が50%以上のものをいう。金属以外の材料で低屈折率薄膜と高屈折率薄膜を交互に積み重ねて多層膜を形成し、反射層として用いることも可能である。

【0073】反射層を形成する方法としては、例えば、スパッタ法、イオンプレーティング法、化学蒸着法、真空蒸着法などが挙げられる。また、基板の上や反射層の下に反射率の向上、記録特性の改善、密着性の向上などのために公知の無機系又は有機系の中間層、接着層を設けることもできる。

【0074】更に、反射層の上の保護層の材料としては反射層を外力から保護するものであれば特に限定しない。有機物質としては、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、電子線硬化性樹脂、紫外線硬化性樹脂などを挙げることができる。また、無機物質としては、SiO₂、Si₃N₄、MgF₂、SnO₂などが挙げられる。熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂などは適当な溶媒に溶解して塗布液を塗布し、乾燥することによって形成することができる。紫外線硬化性樹脂はそのまましくは適当な溶媒に溶解して塗布液を調製した後この塗布液を塗布し、紫外線を照射して硬化させることによって形成することができる。紫外線硬化性樹脂としては、例えば、ウレタンアクリレート、エポキシアクリレート、ポリエステルアクリ

レートなどのアクリレート樹脂を用いることができる。これらの材料は単独であるいは混合して用いても良く、1層だけでなく多層膜にして用いても良い。

【0075】保護層の形成の方法としては、記録層と同様にスピンコート法やキャスト法などの塗布法やスパッタ法や化学蒸着法などの方法が用いられるが、この中でもスピンコート法が好ましい。

【0076】保護層の膜厚は、一般には0.1μm～100μmの範囲であるが、本発明においては、3μm～30μmであり、より好ましくは、5μm～20μmである。

【0077】保護層の上に更にレーベルなどの印刷を行うこともできる。また、反射層面に保護シート又は基板を張り合わせる、あるいは反射層面相互を内側とし対向させ、光記録媒体2枚を張り合わせるなどの手段を用いても良い。

【0078】基板鏡面側に、表面保護やこみ等の付着防止のために紫外線硬化性樹脂、無機系薄膜等を製膜しても良い。

【0079】ここで、本発明で言う波長400nm～500nmのレーザーは、特に制限はないが、例えば、可視光領域の広範囲で波長選択のできる色素レーザーや波長445nmのヘリウムカドミウムレーザー、波長488nmのアルゴンレーザー、最近開発されている波長410nm付近の高出力半導体レーザーなどが挙げられる。本発明では、これらから選択される1波長又は複数波長において高密度記録及び再生が可能となる。

【0080】

【実施例】以下に本発明の実施例を示すが、本発明はこれによりなんら限定されるものではない。

【0081】実施例1

一般式(1)で表されるボルフィリン化合物のうち、化合物(a)0.2gをクロロホルム10mlに溶解し、色素溶液を調製した。ガラス基板上にこの色素溶液を回転数1500rpmでスピンコートし、70℃で3時間乾燥して記録層を形成した。

【0082】この記録層の上にバルザース社製スパッタ装置(CDI-900)を用いてAuをスパッタし、厚さ100nmの反射層を形成した。スパッタガスには、アルゴンガスを用いた。スパッタ条件は、スパッタパワー2.5kW、スパッタガス圧1.0×10⁻²Torrで行った。

【0083】更に、反射層の上に、紫外線硬化樹脂SD-17(大日本インキ化学工業製)をスピンコートした後、紫外線を照射して厚さ6μmの保護層を形成し、光記録媒体を作製した。

【0084】実施例2～10

記録層にボルフィリン化合物(b)～(j)を用いること以外は実施例1と同様にして光記録媒体を作製した。

【0085】以上のようにして記録層が形成された光記

録媒体について、ビットの書き込みを行った。

【0086】ビットの書き込みは、図2に示すように、レーザー5と凸レンズ6、7、音響光学変調器(AOM)8、絞り9、凸レンズ10からなる書き込み装置を用い、光記録媒体11へのレーザー光照射は基板側から行った。レーザーは430nmの波長を有する青色レーザー(HMG Photonics Inc. 製、商品名「ICD-430」)であり、AOM8はCrystal Technology社製、商品名「model 3200-120」を使用した。

【0087】この書き込み装置では、レーザー5から射出したレーザー光が凸レンズ6、7によって70μmφに絞られ、AOM8によって50naecに変調され *

* る。更に絞り9、凸レンズ10を透過して光記録媒体11に照射される。本実施例では、レーザーパワーを1.0mW、媒体上でのスポット径を0.6μmφに調節した。

【0088】そして、このようにしてビットが書き込まれた光記録媒体の信号変調度を、顕微分光光度計(日立計測器社製、商品名model U-6500)の反射スペクトルモードを用い、波長430nmで測定した。測定スポットは1μmφである。ビット書き込み前の反射率、ビット書き込み後の反射率、及び変調度を表1に示す。

【0089】

【表1】

	反射率(%)		変調度
	書き込み前	書き込み後	
実施例1	20.2	7.7	0.62
実施例2	21.0	8.0	0.62
実施例3	20.8	7.3	0.65
実施例4	22.0	8.6	0.61
実施例5	22.1	8.0	0.64
実施例6	20.5	8.0	0.61
実施例7	21.1	8.0	0.62
実施例8	21.2	7.4	0.65
実施例9	20.5	7.6	0.63
実施例10	21.0	8.2	0.61

【0090】表1に示すように、実施例で作製された光記録媒体は、いずれもビットの書き込みによって反射率が変化し、0.6以上の高い信号変調度が得られる。

【0091】このことから、本発明で規定する構造のポルフィリンを含有する記録層は青色レーザーによる信号記録が可能であることが分かり、青色レーザーを記録再生に用いる光記録媒体として適していることが分かった。

【0092】

【発明の効果】本発明によれば、ポルフィリン化合物を記録層として用いることにより、高密度光記録媒体として非常に注目されている波長400nm~500nmのレーザーで記録及び再生が可能な追記型光記録媒体を提供することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明による光記録媒体の層構成を示す断面構*

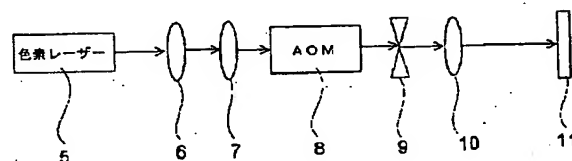
※ 造図

【図2】光記録媒体にビットを書き込むための書き込み装置の構成を示す模式図

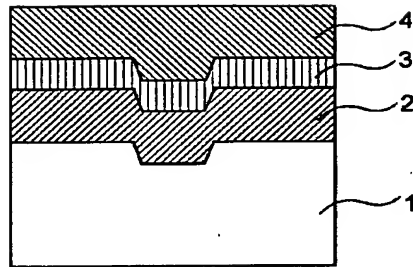
【符号の説明】

- 1：基板
- 2：記録層
- 3：反射層
- 4：保護層
- 5：レーザー
- 6：凸レンズ
- 7：凸レンズ
- 8：音響光学変調器
- 9：絞り
- 10：凸レンズ
- 11：光記録媒体

【図2】



【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 杉本 賢一
神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
東圧化学株式会社内
(72)発明者 西本 泰三
神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
東圧化学株式会社内

(72)発明者 津田 武
神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
東圧化学株式会社内
(72)発明者 梅原 英樹
神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
東圧化学株式会社内
(72)発明者 詫摩 啓輔
神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
東圧化学株式会社内

THIS PAGE BLANK (USPTO)

THIS PAGE BLANK (USPTO)